

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039861 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/02,
69/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011931

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2003 (28.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 767.8 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTERLING,
Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstr. 7, 67061 Ludwigshafen
(DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25,
67069 Ludwigshafen (DE). KREMPEL, Kurt [DE/DE];
Amselweg 10, 67127 Rödelsheim-Gronau (DE).

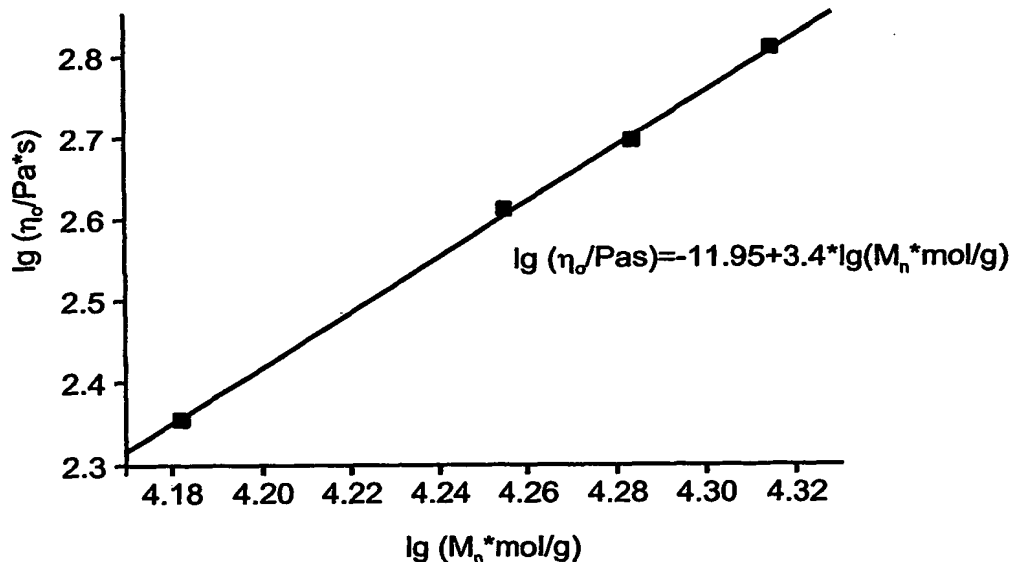
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: POLYAMIDE



(57) Abstract: The invention relates to a polyamide comprising a compound having at least one hydroxyl group, chemically bonded to the end of the polymer chain by means of an amide group, a method for production of such a polyamide, and fibres, films and moulded bodies comprising at least one such polyamide.

(57) Zusammenfassung: Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette über eine Amidgruppe chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung enthält, Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(48) **Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung:** 21. Oktober 2004

(15) **Informationen zur Berichtigung:**
siehe PCT Gazette Nr. 43/2004 vom 21. Oktober 2004, Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Polyamide

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung enthält.

Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

10

Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, sind technisch bedeutsame Polymere. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise geeignete Monomere, wie Caprolactam, Adipinsäure oder Hexamethyldiamin, in Gegenwart von Wasser um.

- 15 Ohne weitere Maßnahmen erhält man dabei die Polyamide, die bei nachgeschalteten Verarbeitungsschritten, wie Spritzguß, zu einem unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau neigen und damit die Verarbeitungseigenschaften verschlechtern. Insbesondere kommt es zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität (bestimmt als Abnahme der Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133), die beispielsweise im Spritzguß zu einer Verlängerung der Zykluszeit führt.

20

Zur Stabilisierung des Polyamids gegen einen solchen unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau werden üblicherweise Kettenregler bei der Herstellung des Polymers eingesetzt, beispielsweise Propionsäure.

- 25 Derartige Kettenregler können den Molekulargewichts-Aufbau zwar weitgehend unterdrücken; es ist allerdings wünschenswert, zur Verkürzung der Zykluszeiten im Spritzguß die Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 von Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, zu erhöhen.

- 30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung eines Polyamids, das gegenüber nach üblichen Verfahren kettengeregelten Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, eine höhere Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

35

Demgemäß wurde das eingangs definierte Polyamid, Verfahren zu seiner Herstellung, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid, gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenanthalactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation von Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation von Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureestern reagieren die Amino- und Ester-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Alkohol. Der Alkohol kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäurenitrilen können die Nitrilgruppen zunächst mit Wasser zu Amid- oder Carbonsäuregruppen und die entstandenen Aminocarbonsäureamide oder Aminocarbonsäuren wie beschrieben umgesetzt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation von Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus

Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

5

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

10

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

15

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,

20

Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

25

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

30

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

35

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

- 5 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- 10 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 15 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 20 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- 25 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 30 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 35

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfröpfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.

- 5 Als Oligomere können insbesondere die Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentamere oder Hexameren der genannten Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethylendiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

- 15 Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

- 25 Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

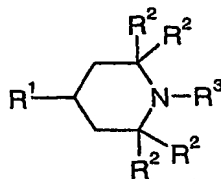
- 30 Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

- 35 Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, Dicarbonsäuren, wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Aze-

- lainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

- Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₆-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C₁-C₁₆-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethyldiamin oder 6-Aminocapronsäure.

- Bevorzugt kommen als Kettenregler sterisch gehinderte Piperidin-Derivate der Formel



wobei

- R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe -(NH)R⁵, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe -(CH₂)_x(NH)R⁵, wobei X für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe -(CH₂)_yCOOH, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein -(CH₂)_yCOOH Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe -NH₂ steht,
- R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder $O-R^4$ steht, wobei R^4 für Wasserstoff oder C_1 - C_7 Alkyl steht,
insbesondere R^3 für Wasserstoff steht,

5 in Betracht.

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

10 Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.
15 Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

20 Erfindungsgemäß enthält das Polyamid eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung.
Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung auch ein Gemisch solcher mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindungen verstanden.

25

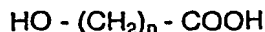
Die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kann eine oder mehrere, wie 2, 3, 4, 5, 6 Hydroxylgruppen, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Hydroxylgruppen, insbesondere eine Hydroxylgruppe tragen.

30 Als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kommt vorteilhaft eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure in Betracht.
Als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung kommt vorteilhaft ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin in Betracht.

35 Vorteilhaft kann als mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung eine Verbindung eingesetzt werden, die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.

Im Falle eines mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monoamins als mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung kommt insbesondere ein lineares, unverzweigtes Alkanmonoamin in Betracht.

- 5 Im Falle einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monocarbonsäure als mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung kommt insbesondere eine lineare, unverzweigte Alkanmonocarbonsäure, besonders bevorzugt eine solche der Formel



10

mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$, insbesondere $n = 5$ in Betracht.

Solche mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monocarbonsäuren und deren Herstellung sind an sich bekannt.

15

Solche mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Monoamine und deren Herstellung sind an sich bekannt.

20

Vorteilhaft kann der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

25

Vorteilhaft kann der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

30

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind erhältlich, indem man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren, Oligomeren oder deren Gemische zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung oder einer Verbindung, aus der eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, durchführt.

35

Als Verbindung, aus der eine mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen mindestens eine der Hydroxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, oder solche Verbindungen, in denen die Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Nitrile, Ester oder Amide. Wei-

terhin kommen als Verbindung, aus der die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl mindestens eine der Hydroxylgruppen, als auch die Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird.

5

Als Verbindung, aus der ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen mindestens eine der Hydroxylgruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, oder solche Verbindungen, in denen die Aminogruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Amide. Weiterhin kommen als Verbindung, aus der ein mindestens eine Hydroxylgruppe tragendes Monoamin unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl mindestens eine der Hydroxylgruppen, als auch die Aminogruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird.

10

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide können die für die Herstellung von Polyamiden aus den entsprechenden Monomeren üblichen Verfahrensbedingungen angewendet werden, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, DE-A-19 709 390, DE-A-35 34 817, WO 99/38908, WO 99/43734, WO 99/43732, WO 00/24808, WO 01/56984 oder in Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind.

20

In einer bevorzugten Ausgestaltung kann man die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchführen. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, vorzugsweise in der Anatas- oder der Rutil-Kristallform, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden.

25

30

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, insbesondere aus einem solchen Polyamid bestehen, eingesetzt werden.

35 Beispiele

In den Beispielen wurde die Lösungsviskosität als relative Lösungsviskosität in 96%-Schwefelsäure gemessen gemäß DIN 51562-1 bis -4.

Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

Beispiel 1

5

In einem Laborautoklaven wurden 350 g (3,1 mol) Caprolactam, 35 g vollentsalztes Wasser und 1,6 g ($8 \cdot 10^{-3}$ mol) 6-Hydroxycapronsäure (Reinheit 95%) unter Stickstoffatmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 60 Minuten nachkondensiert und ausgefahren.

10

Das ausgefahrene Polyamid wurde granuliert, mit kochendem Wasser zur Entfernung von Caprolactam und Oligomeren extrahiert, anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete extrahierte Granulat wurde für unterschiedliche Zeiten in der festen Phase bei 160°C getempert (5 h, 10 h, 20 h, 30 h).

15

Die folgende Tabelle 1 zeigt die erhaltenen relativen Lösungsviskositäten nach unterschiedlichen Temperzeiten.

Temperzeit	0 h	10	15 h	20 h	30 h
Relative Lösungsviskosität	2,47	2,74	2,83	2,86	3,00

20 Tabelle 1

Beispiel 2

25

Vier Polyamidproben aus Beispiel 1 wurden hinsichtlich ihres Verhaltens in der Schmelze untersucht. Hierfür wurden oszillatorische Schermessungen bei 250°C und Schmelzviskositätsmessungen gemäß ISO 11433 durchgeführt. Die Nullviskosität η_0 , d.h. die Schmelzeviskosität unter Nullscherung, ist bei linearen Polyamiden mit Schulz-Flory-Verteilung eine Funktion der Molmasse M_n :

30

$$\eta_0 \sim M_n^{3,5}$$

Die Molmasse wurde mittels Lichtstreuung ermittelt. Abbildung 1 zeigt, dass die gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyamide linear sind:

35 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde in einem Druckkessel mit folgendem Ansatz wiederholt: 400 kg (3571 mol) Caprolactam, 40 kg vollentsalztem Wasser und 1,06 kg (8 mol) 6-Hydroxycapronsäure. Das ausgefahrene Polyamid wurde extrahiert, getrocknet und in der festen Phase auf eine relative Lösungsviskosität von $RV=2,72$ getempert.

- 5 Dann wurden über einen Extruder 30 Gew.-% Glasfasern OCF 123 D 10 P (Firma OCF) und 7 Gew.-% Kautschuk Lupolen KR 1270 (Firma BASF Aktiengesellschaft) eincompoundiert (die Prozentangaben beziehen sich auf den fertigen Compound). Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,80.

10 Vergleichsbeispiel

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß anstatt der 6-Hydroxycapronsäure 0,592 kg (8 mol) Propionsäure eingesetzt wurde.

Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,79.

15

Messung der Schmelzvolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurden Messungen der Schmelzevolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133 durchgeführt. Die Schmelzetemperatur betrug dabei

- 20 275°C, das Stempelgewicht 5 kg.

Abbildung 2 zeigt den Vergleich der Schmelzvolumenrate für unterschiedliche Verweilzeiten in der Schmelze.

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurde die Fließfähigkeit in zwei

- 25 Typen von Fließspiralen (Durchmesser 1,5 mm, 2 mm) getestet. Die Temperatur der Spirale betrug 280°C. Gemessen wurde der Fließweg in cm. In der folgenden Tabelle 2 sind die Messungen zusammengestellt:

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel
Fließspirale (1,5 mm)	26,9 cm	24,5 cm
Fließspirale (2 mm)	41,4 cm	38,8 cm

30 Tabelle 2

Patentansprüche

1. Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette über eine Amidgruppe chemisch gebundene, mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung enthält.

5

2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung eine Monocarbonsäure ist.

3. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung ein Monoamin ist.

10

4. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.

5. Polyamid nach Anspruch 2, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung eine lineare, unverzweigte Alkanmonocarbonsäure ist, die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.

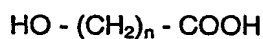
15

6. Polyamid nach Anspruch 3, wobei die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende Verbindung ein lineares, unverzweigtes Alkanmonoamin ist, das mindestens eine terminale Hydroxylgruppe trägt.

20

7. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure die Formel

25



mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$

aufweist.

30

8. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die mindestens eine terminale Hydroxylgruppe tragende Monocarbonsäure die Formel $\text{HO} - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$ aufweist.

35

9. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei der Gehalt an der mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung im Bereich von 0,001 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1

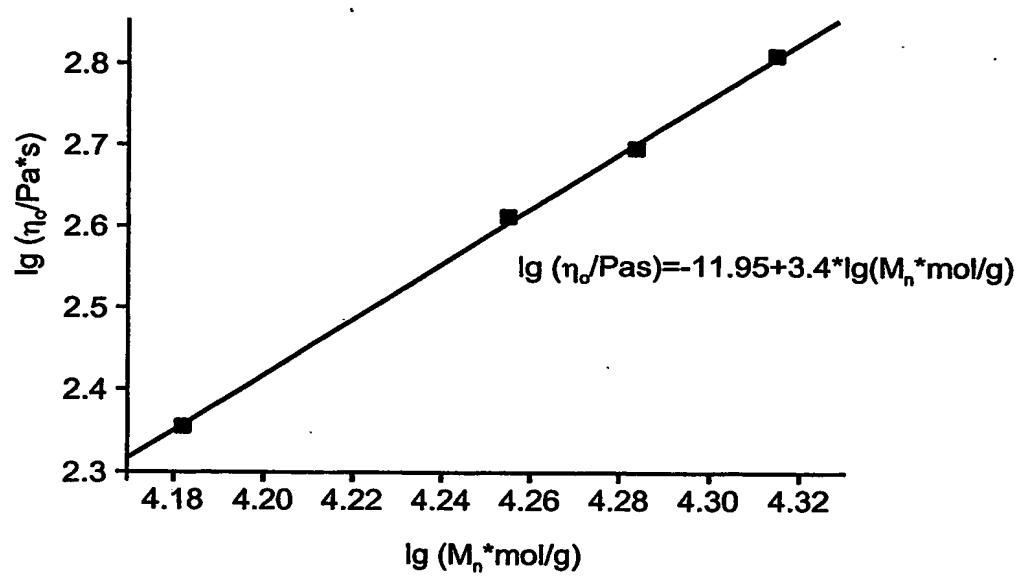
Zeichn.

Mol Säureamidgruppen des Polyamids, liegt.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer mindestens eine Hydroxylgruppe tragenden Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.
12. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

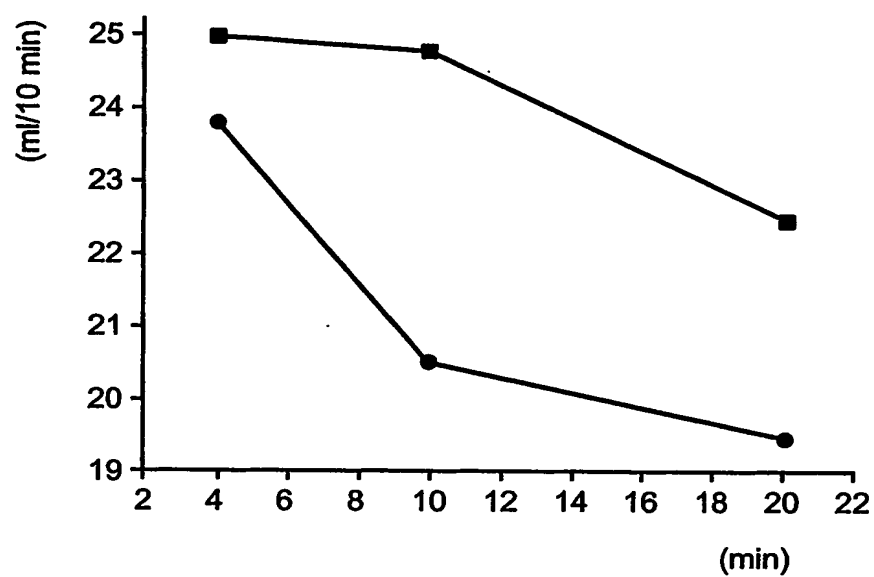
1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/11931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G69/02 C08G69/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 264 293 A (MARTIN BRUBAKER MERLIN) 2 December 1941 (1941-12-02) page 1, column 2, line 52 -page 2, column 2, line 20; examples claim 1 page 1, column 1, line 1 - line 3 page 1, column 2, line 5 - line 8 page 2, column 2, line 34 - line 37 page 3, column 2, line 22 - line 36 page 4, column 1, line 3 - line 14	1,3,4,6, 9,10,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 251 (C-1199), 13 May 1994 (1994-05-13) & JP 06 033002 A (KANSAI PAINT CO LTD), 8 February 1994 (1994-02-08) abstract --- -/--	1,2,4,9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2004

Date of mailing of the international search report

26/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 03/11931

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 034 204 A (GOSSELINK EUGENE PAUL ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) claims 1,8 ---	1,9,10
X	US 5 068 311 A (HORN KLAUS ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) column 7, line 8 - line 28; example 1 claims 1,12 ---	1,4,9, 10,12
X	US 4 745 161 A (RYPACEK FRANTISEK ET AL) 17 May 1988 (1988-05-17) column 3, line 33 - line 47; example 1 ---	1,3,4,6, 9
X	US 5 686 557 A (KIYOHARA OSAMU ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 03/11931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2264293	A	02-12-1941	GB 535335 A	07-04-1941
JP 06033002	A	08-02-1994	NONE	
US 6034204	A	07-03-2000	AU 8900898 A	01-03-1999
			AU 8901798 A	01-03-1999
			BR 9811864 A	15-08-2000
			BR 9811874 A	22-08-2000
			CA 2298537 A1	18-02-1999
			CA 2298580 A1	18-02-1999
			CN 1272873 T	08-11-2000
			CN 1273596 T	15-11-2000
			EP 1009790 A1	21-06-2000
			EP 1009791 A1	21-06-2000
			JP 2001512782 T	28-08-2001
			JP 2001512783 T	28-08-2001
			WO 9907813 A1	18-02-1999
			WO 9907814 A1	18-02-1999
			US 6111057 A	29-08-2000
			US 6407053 B1	18-06-2002
			US 6214786 B1	10-04-2001
US 5068311	A	26-11-1991	DE 3921164 A1	10-01-1991
			DE 59007035 D1	13-10-1994
			EP 0405239 A2	02-01-1991
			JP 2950918 B2	20-09-1999
			JP 3039327 A	20-02-1991
US 4745161	A	17-05-1988	CS 8502634 A1	14-05-1987
			DE 3612102 A1	16-10-1986
			GB 2175596 A , B	03-12-1986
			IT 1208208 B	12-06-1989
US 5686557	A	11-11-1997	JP 3029385 B2	04-04-2000
			JP 8208981 A	13-08-1996
			JP 2969585 B2	02-11-1999
			JP 8143661 A	04-06-1996
			JP 2909878 B2	23-06-1999
			JP 8217959 A	27-08-1996
			JP 2982113 B2	22-11-1999
			JP 9025409 A	28-01-1997
			JP 2949566 B2	13-09-1999
			JP 9031154 A	04-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 03/11931

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G69/02 C08G69/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 264 293 A (MARTIN BRUBAKER MERLIN) 2. Dezember 1941 (1941-12-02) Seite 1, Spalte 2, Zeile 52 -Seite 2, Spalte 2, Zeile 20; Beispiele Anspruch 1 Seite 1, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 1, Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 8 Seite 2, Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 37 Seite 3, Spalte 2, Zeile 22 - Zeile 36 Seite 4, Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 14 ---	1,3,4,6, 9,10,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 251 (C-1199), 13. Mai 1994 (1994-05-13) & JP 06 033002 A (KANSAI PAINT CO LTD), 8. Februar 1994 (1994-02-08) Zusammenfassung --- -/--	1,2,4,9, 10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 034 204 A (GOSSELINK EUGENE PAUL ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) Ansprüche 1,8 ---	1,9,10
X	US 5 068 311 A (HORN KLAUS ET AL) 26. November 1991 (1991-11-26) Spalte 7, Zeile 8 - Zeile 28; Beispiel 1 Ansprüche 1,12 ---	1,4,9, 10,12
X	US 4 745 161 A (RYPACEK FRANTISEK ET AL) 17. Mai 1988 (1988-05-17) Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 47; Beispiel 1 ---	1,3,4,6, 9
X	US 5 686 557 A (KIYOHARA OSAMU ET AL) 11. November 1997 (1997-11-11) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichung und Datum der Veröffentlichung der zur selben Patentfamilie gehörenden Dokumente

Internationales Aktenzeichen

EP 03/11931

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2264293	A	02-12-1941	GB 535335 A	07-04-1941
JP 06033002	A	08-02-1994	KEINE	
US 6034204	A	07-03-2000	AU 8900898 A	01-03-1999
			AU 8901798 A	01-03-1999
			BR 9811864 A	15-08-2000
			BR 9811874 A	22-08-2000
			CA 2298537 A1	18-02-1999
			CA 2298580 A1	18-02-1999
			CN 1272873 T	08-11-2000
			CN 1273596 T	15-11-2000
			EP 1009790 A1	21-06-2000
			EP 1009791 A1	21-06-2000
			JP 2001512782 T	28-08-2001
			JP 2001512783 T	28-08-2001
			WO 9907813 A1	18-02-1999
			WO 9907814 A1	18-02-1999
			US 6111057 A	29-08-2000
			US 6407053 B1	18-06-2002
			US 6214786 B1	10-04-2001
US 5068311	A	26-11-1991	DE 3921164 A1	10-01-1991
			DE 59007035 D1	13-10-1994
			EP 0405239 A2	02-01-1991
			JP 2950918 B2	20-09-1999
			JP 3039327 A	20-02-1991
US 4745161	A	17-05-1988	CS 8502634 A1	14-05-1987
			DE 3612102 A1	16-10-1986
			GB 2175596 A , B	03-12-1986
			IT 1208208 B	12-06-1989
US 5686557	A	11-11-1997	JP 3029385 B2	04-04-2000
			JP 8208981 A	13-08-1996
			JP 2969585 B2	02-11-1999
			JP 8143661 A	04-06-1996
			JP 2909878 B2	23-06-1999
			JP 8217959 A	27-08-1996
			JP 2982113 B2	22-11-1999
			JP 9025409 A	28-01-1997
			JP 2949566 B2	13-09-1999
			JP 9031154 A	04-02-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.